

JP00/06600

日 本 国 特 許 庁

02.11.00 #16

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

09/856845

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

REC'D 22 DEC 2000

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 9月27日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第272090号

出 願 人

Applicant(s):

旭化成工業株式会社

WIPO

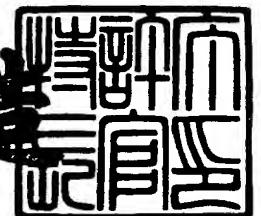
PCT

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年12月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3101373

【書類名】 特許願
 【整理番号】 11P846
 【提出日】 平成11年 9月27日
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【国際特許分類】 C08L 9/06
 【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号 旭化成工業
 株式会社内

【氏名】 仲二見 泰伸

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号 旭化成工業
 株式会社内

【氏名】 山田 春夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号 旭化成工業
 株式会社内

【氏名】 斉藤 章

【特許出願人】

【識別番号】 000000033

【氏名又は名称】 旭化成工業株式会社

【代表者】 山本 一元

【代理人】

【識別番号】 100103436

【弁理士】

【氏名又は名称】 武井 英夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100068238

【弁理士】

【氏名又は名称】 清水 猛

【選任した代理人】

【識別番号】 100095902

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 穰

【選任した代理人】

【識別番号】 100108693

【弁理士】

【氏名又は名称】 鳴井 義夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033396

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 改良されたジエン系重合体加硫ゴム組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A-1 成分) : 共役ジエン系ゴム状重合体または共役ジエンスチレン系ゴム状共重合体であって、(1) 該ゴム状重合体は炭化水素溶剤中において、有機リチウム系化合物を重合開始剤とし、共役ジエンを重合又は共役ジエンとスチレンをランダム共重合して得られた活性リチウム末端を有するジエン系重合体に、2 個以上のエポキシ基を持つ多官能化合物を反応させて得られた変性成分を含有するものであり、

(2) 重合体のガラス転移温度が $-100 \sim 0^{\circ}\text{C}$ 、

(3) 重合体の分子量分布が 1.05 以上 2.2 未満、

(4) 重合体のムーニー粘度 (ML 1+4, 100°C) が $20 \sim 200$ 、

であるジエン系ゴム状重合体の 1 種以上からなる原料ゴム合計 100 重量部に対し、

(B 成分) : ゴム用伸展油 1 \sim 100 重量部、

(C 成分) : 補強性シリカ 25 \sim 100 重量部、

(D 成分) : シランカップリング剤 0.1 \sim 20 重量部、

(E 成分) : 加硫剤及び加硫促進剤 1.0 \sim 20 重量部、

を混練し、加硫して得られたジエン系重合体加硫ゴム組成物。

【請求項 2】 (A-1 成分) : 共役ジエン系ゴム状重合体または共役ジエンスチレン系ゴム状共重合体であって、(1) 該ゴム状重合体は炭化水素溶剤中において、有機リチウム系化合物を重合開始剤とし、共役ジエンを重合又は共役ジエンとスチレンをランダム共重合して得られた活性リチウム末端を有するジエン系重合体に、2 個以上のエポキシ基を持つ多官能化合物を反応させて得られた変性成分を含有するものであり、

(2) 重合体のガラス転移温度が $-100 \sim 0^{\circ}\text{C}$ 、

(3) 重合体の分子量分布が 1.05 以上 2.2 未満、

(4) 重合体のムーニー粘度 (ML 1+4, 100°C) が $20 \sim 200$ 、

であるジエン系ゴム状重合体 15 \sim 99 重量%、

(A-2成分) : (A-1成分) 以外のブタジエンゴム及び (A-1成分) 以外のスチレン-ブタジエンゴム、スチレン-イソプレン-ブタジエンゴム、天然ゴム、合成ポリイソプレンゴムから選ばれた 1 種以上のゴム 1 ~ 85 重量%、
からなる原料ゴム合計 100 重量部に対し、

(B成分) : ゴム用伸展油 1 ~ 100 重量部、

(C成分) : 補強性シリカ 25 ~ 100 重量部、

(D成分) : シランカップリング剤 0.1 ~ 20 重量部、

(E成分) : 加硫剤及び加硫促進剤 1.0 ~ 20 重量部、
を混練し、加硫して得られたジエン系重合体加硫ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリカを充填剤として含有するゴム組成物の加工性を改善し、ヒステリシスロス特性、強度特性に優れた共役ジエン系ゴムを含む加硫ゴム組成物に関する。詳しくは本発明は、活性リチウム末端を有する重合体をエポキシ多官能化合物によって変性した成分を含有することでシリカとの親和性が改善された特定構造のジエン系ゴムとその他のゴム、オイル、シリカ、シランカップリング剤、加硫剤及び加硫促進剤、その他ゴム用薬品を配合・混練し、加硫して得られる新規なタイヤ用共役ジエン系重合体ゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年省資源、省エネルギー加えて、環境保護の立場から排出炭酸ガスの低減への社会的要求が強まっている。自動車に対しても排出炭酸ガスの低減を目的として、自動車の軽量化・電気エネルギーの利用等様々な対応策が検討されているが、自動車共通の課題としてタイヤの転がり抵抗改善による燃費性能の改善が挙げられる。同時に自動車に対しては、走行時の安全性向上の要求も強まっている。これら自動車の燃費性能及び安全性は使用されるタイヤの性能に負うところが大きく、自動車用のタイヤに対しては、省燃費性、操縦安定性、耐久性の改善要求が強まっている。このタイヤの特性は、タイヤの構造・使用材料等種々の要素に

左右されるが、特に路面に接するトレッド部分に用いるゴム組成物の性能が省燃費性・安全性・耐久性等のタイヤ特性への寄与が大きい。このため、タイヤ用ゴム組成物の技術的改良が多く検討・提案され、実用化されている。

【0003】

例えば、タイヤトレッドのゴム性能としては、省燃費性向上にはヒステリシスロスが小さいこと、操縦安定性向上にはウェットスキッド抵抗性が高いこと、耐久性向上には耐摩耗性の優れていることが要求されている。しかしながら、低ヒステリシスロスとウェットスキッド抵抗性との関係は相反するものであり、また耐摩耗性とウェットスキッド抵抗性との関係も相反するものであり、これらの相反する性能のバランス改良が重要であって、一つだけの性能向上では問題点の解決は難しいのが現状である。タイヤ用ゴム組成物の改良の代表的な手法は、使用する原材料の改良であり、SBRやBRに代表される原料ゴム、カーボンブラック・シリカ等の補強充填剤、加硫剤、可塑剤等の化学的物質のポリマー構造や組成の改良が行われている。

【0004】

これらの中で近年特に注目されている技術は、補強充填剤として従来のカーボンブラックに代わってシリカを使用する技術である。その代表的な技術は、例えば米国特許第5、227、425号明細書に示された、特定構造のSBRにシリカを補強充填剤として使用し、ゴム組成物の混練条件を特定することによって、トレッドゴム組成物の省燃費性能とウェットスキッド抵抗性能とのバランスを向上する方法が提案されている。しかしながら、シリカを補強充填剤とするゴム組成物には幾つかの解決すべき課題がある。例えば、シリカは従来のカーボンブラックに比較してゴムとの親和性が低いため、ゴム中への分散性が必ずしも良くなく、この分散性不良によって耐摩耗性の不足、強度特性の不足が挙げられる。シリカの分散性を改良するために、ビスー（トリエトキシシリルプロピル）ーテトラスルフィドに代表されるシランカップリング剤を使用して特定の温度条件において混練し、さらに混練回数を増やしてシリカの分散を向上することが必要である。

【0005】

このような状況下において、ゴム中へのシリカの分散性を改良すること及び前記シランカップリング剤の使用量を低減することを目的として、ゴムの末端を種々のアルコキシシリル基によって変性する方法及びそれらを用いたシリカ配合ゴム組成物が、特開昭62-227908号公報、特開平8-53513号公報、特開平8-53576号公報、特開平9-225324号公報に提案されている。これらアルコキシシリル基による変性ポリマーは、アニオン重合によって得られた活性末端ポリマーに特定のアルコキシシラン化合物を反応させることによって得られるものであるが、得られたポリマーのアルコキシシリル基が水分によって縮合しポリマーの粘度が経時変化しやすいことやシリカの分散性は改良されるものの得られたゴム配合物の粘度が増大し加工性が必ずしも良くないことが課題となっている。

【0006】

さらに、エポキシ化変性したポリマーを使用したシリカ配合組成物が特開平9-118785号公報、特開平9-221429号公報において提案されているが、これらの方法は変性ポリマーを得る際、過酸化水素によってエポキシ化する特別な反応工程を必要とし、またこれら配合物の加工性は必ずしも良好でないのが課題である。

さらに、特開平7-330959号公報には、ジグリシジルアミノ基を含有する多官能化合物によってカップリングされた特定構造のSBRを使用したタイヤトレッド組成物が、工程加工性、転がり抵抗低減、耐ウエットスキッド性改善を目的として提案されている。この例においては、分子内にジグリシジルアミノ基を1個以上含有することが好ましいこと、特定範囲のスチレン量及び1、2-結合量が好ましいこと、及び一定量以上のカーボンブラック配合量が耐摩耗性等の性能達成のため必要とされている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

このような状況下において、本発明はなされたものであり、シリカ配合において加工性に優れ、低ヒステリシス特性、強度特性を改善したジエン系ゴムを用いた加硫ゴム組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決すべくジエン系重合体の分子構造及び変性構造さらに製造方法について検討を継続した結果、特定の変性成分を含有するゴム状重合体が優れた性能を有することを見だし本発明に至った。

本発明は、加硫ゴム組成物に関するものであり、下記特定構造のゴム状重合体（A-1成分）単独、または（A-1成分）と（A-2）成分からなる合計100重量部を原料ゴムとするものである。

即ち本発明の第1の発明は、

（A-1成分）：共役ジエン系ゴム状重合体または共役ジエンスチレン系ゴム状共重合体であって、（1）該ゴム状重合体は炭化水素溶剤中において、有機リチウム系化合物を重合開始剤とし、共役ジエンを重合又は共役ジエンとスチレンをランダム共重合して得られた活性リチウム末端を有するジエン系重合体に、2個以上のエポキシ基を持つ多官能化合物を反応させて得られた変性成分を含有するものであり、

（2）重合体のガラス転移温度が $-100\sim 0^{\circ}\text{C}$ 、

（3）重合体の分子量分布が1.05以上2.2未満、

（4）重合体のムーニー粘度（ML1+4、 100°C ）が $20\sim 200$ 、

であるジエン系ゴム状重合体の1種以上からなる原料ゴム合計100重量部に対し、

（B成分）：ゴム用伸展油1～100重量部、

（C成分）：補強性シリカ25～100重量部、

（D成分）：シランカップリング剤0.1～20重量部、

（E成分）：加硫剤及び加硫促進剤1.0～20重量部、

を混練し、加硫して得られたジエン系重合体加硫ゴム組成物、である。

【0009】

さらに、本発明の第2の発明は、

（A-1成分）：共役ジエン系ゴム状重合体または共役ジエンスチレン系ゴム状共重合体であって、（1）該ゴム状重合体は炭化水素溶剤中において、有機リ

チウム系化合物を重合開始剤とし、共役ジエンを重合又は共役ジエンとスチレンをランダム共重合して得られた活性リチウム末端を有するジエン系重合体に、2個以上のエポキシ基を持つ多官能化合物を反応させて得られた変性成分を含有するものであり、

(2) 重合体のガラス転移温度が $-100\sim 0^{\circ}\text{C}$ 、

(3) 重合体全体の分子量分布が1.05以上2.2未満、

(4) 重合体全体のムーニー粘度(MV-M)が、 $20\sim 200$ 、
であるジエン系ゴム状重合体の1種以上を15~99重量%

(A-2成分) : (A-1成分) 以外のブタジエンゴム及び(A-1) 以外のスチレン-ブタジエンゴム、スチレン-イソプレン-ブタジエンゴム、天然ゴム、合成ポリイソプレンゴムから選ばれた1種以上のゴム1~85重量%、
からなる原料ゴム合計100重量部に対し、

(B成分) : ゴム用伸展油1~100重量部、

(C成分) : 補強性シリカ25~100重量部、

(D成分) : シランカップリング剤0.1~20重量部、

(E成分) : 加硫剤及び加硫促進剤1.0~20重量部、

を混練し、加硫して得られたジエン系重合体加硫ゴム組成物、である。

【0010】

以下本発明を詳細に説明する。

本発明の加硫ゴム組成物は、ゴム状重合体として(A-1成分)の特定のゴム状重合体単独、又は(A-1成分)と(A-2成分)の一般的なゴム状重合体を用いる。(A-1成分)として本発明のゴム組成物を構成する特定の共役ジエン系ゴム状重合体または共役ジエン-スチレン系ゴム状共重合体は、炭化水素溶剤中において有機リチウム系化合物を重合開始剤とし、共役ジエンを重合又は共役ジエンとスチレンをランダム共重合して得られた活性リチウム末端を有するジエン系重合体に、2個以上のエポキシ基を持つ多官能化合物を反応させて得られた変性成分を含有するものである。共役ジエンとしては、1,3-ブタジエン、イソプレンが好ましいものであり、共重合するのはスチレンである。

【0011】

このゴム状重合体の製造方法において、重合反応は、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ペンタン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素及びそれらの混合物からなる炭化水素溶剤中で、20～150℃の重合温度にて、最終的な重合体の濃度が5～30重量%の濃度範囲で行われ、重合温度は重合発熱及び反応器外部からの冷却ないしは加熱により制御される。

【0012】

重合開始剤としては、有機リチウム化合物、例えば、エチルリチウム、プロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、フェニルリチウム、1,4-ジリチオ-*n*-ブタン、1,3-ジ(2-リチオ-2-ヘキシル)ベンゼン等があげられ、特に*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウムが好ましい。重合反応において、スチレンを共役ジエンとランダムに共重合する目的で、ジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2,2-ビス(2-オキサニル)プロパン等のエーテル類、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミン等のアミン類等の非プロトン性極性化合物を添加することも行われる。

【0013】

本発明で用いるゴム状重合体は、活性リチウム末端を有するジエン系重合体に2個以上のエポキシ基を持つ多官能化合物を反応させて得られた変性成分を含有することを特徴とする。本発明で用いる変性率が高く狭い分子量分布(M_w/M_n)のゴム状重合体を得るためには、変性反応を行う前の活性リチウム末端を有するジエン系重合体を制御した方法で効率よく得る必要がある。通常、重合体の活性リチウム末端は、80℃を大きく超える高温や重合系に含まれるアルケン類、アセチレン類、水等の不純物の影響で失活反応を起こしやすく、変性部が多い所定の重合体を得るのが難しい。

【0014】

本発明で限定される構造のジエン系重合体を得るためには、例えば、不純物量が少ない原料及び溶剤の使用、制御された重合温度が必要である。原料モノマー

中の水やアセチレン類の不純物による影響を減少する方法としては、重合反応器へモノマーを供給する前に、微量の不純物と反応する有機金属化合物として、例えば、ジブチルマグネシウム、*n*-ブチルリチウムなどをモノマー溶液に供給して前記不純物を実質的に不活性化する方法が好適である。この方法により、重合反応器に供給されるモノマー溶液中に含有される不純物による重合中の活性末端の失活を大幅に減少させ、その結果として効率よく変性反応を行うことが可能となる。

【0015】

本発明の変性成分を含む重合体を得るために用いる変性剤としては、分子内に2個以上のエポキシ基を持つ多官能化合物が使用される。分子内に2個以上のエポキシ基を持つ多官能化合物としては、いかなる化合物も使用できるが、その例としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル等の両末端アルコールのジグリシジルエーテル、1,4-ジグリシジルビスフェノール等の2個以上のフェノール基を有する芳香族化合物のジグリシジルエーテル、1,4-ジグリシジルベンゼン、1,3,5-トリグリシジルベンゼン、ジグリシジルアニリン、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジルー1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン等があげられる。これらの化合物の中で、反応活性点の複数のエポキシ基が分子内で離れている構造であることが活性末端との反応を効率的に行うために好ましい。

【0016】

変性にエポキシ化合物を使用して反応させることにより、活性末端リチウムとの反応で重合体鎖中にエポキシ基が開環して生成した水酸基が導入される。この水酸基の存在が、本発明のゴム状重合体組成物において、充填剤のシリカの作用効果を引き出すために必要である。本発明で用いられる特定の変性成分を有する重合体は、水酸基の量としては0.1~5 mmol/100gの範囲が好ましく、更に0.2~2 mmol/100gの範囲が好ましい。

本発明で用いる特定のゴム状重合体は、その多官能化合物による変性成分の含有量が重合体全体の60重量%以上であることが好ましい。

変性成分の含有量が多い場合には、充填剤のシリカとの十分な作用効果が発揮

され、得られるゴム組成物のヒステリシスロス低減効果がさらに大きくなる。

【0017】

前記特定のゴム状重合体のガラス転移温度は、最終的に得られるゴム組成物がゴム弾性を示すために、 $-100 \sim 0^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、 $-95 \sim -10^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましい。本発明で使用するゴム状重合体のガラス転移温度は、ゴム組成物の使用用途によってその範囲が選択され、例えば、低温性能がより重要な用途においては低い範囲のガラス転移温度を有するゴム状重合体が主体的に選択され、制動能力が要求される用途においては高い範囲のガラス転移温度を有するゴム状重合体が主体的に選択される。前記のガラス転移温度は、構成する共役ジエンとスチレンの組成による制御、及び共役ジエンがブタジエン又はイソプレンの場合は、重合体連鎖におけるマイクロ構造（1，4-結合と1，2-乃至3，4-結合）の比率で制御出来る。本発明のゴム状重合体がポリブタジエンの場合は、ブタジエンのマイクロ結合の1，2-結合量は10～80%が好ましく、本発明のゴム状重合体がスチレン-ブタジエンランダム共重合体の場合は、スチレン量が5～45%、ブタジエン部分のマイクロ結合の1，2-結合量は10～70%の範囲であることが好ましい。

【0018】

本発明で用いる特定のゴム状重合体の分子量分布 (M_w/M_n) は2.2未満である。この分子量分布は、GPCを使用し、ポリスチレンを標準物質とする測定方法で求められる値である。分子量分布が2.2以上の重合体は、得られるゴム組成物のヒステリシスロスが劣り、省燃費性能が劣るため好ましくない。

本発明で用いる特定のゴム状重合体のムーニー粘度 ($MV-M$) は20～200の範囲である。このムーニー粘度は、標準規格に定められるムーニー粘度計を使用し、 100°C で測定された $ML_{1+4, 100}^{\circ}\text{C}$ である。但し、 $ML_{1+4, 100}^{\circ}\text{C}$ の値が約150を超えて 100°C での測定が難しい場合には、例えば 130°C の温度で測定し、 100°C での値に換算する。ムーニー粘度 ($MV-M$) が20未満の場合は、得られるゴム組成物の強度及び耐摩耗性が低下し、200を超える場合は、加工性能が極端に低下しゴム組成物を得ることが難しくなる。ムーニー粘度 ($MV-M$) は25～180の範囲が好ましい。

【0019】

この特定のゴム状重合体は、その加工をより容易にするために、通常のゴム用伸張油を、ゴム100重量部当たり20～60重量部添加した油展ゴムとして実用に供することも可能である。

本発明のゴム組成物の（A-1成分）として使用する特定ゴム状重合体は、組成物において1種のみならず例えば2種以上使用され、その原料ゴム全体における比率は、15～99重量%又は100重量%である。該特定ゴム状重合体は、性能改良効果が大きく、原料ゴム中において少ない配合量でも性能の改良された加硫ゴム組成物を得ることが可能となる。さらに、他の天然ゴム、乳化重合SBR等の性能を生かしつつ、組成物のヒステリシスを改良するためには、本発明のゴム組成物の（A-1成分）として使用する特定ゴム状重合体は、15～60重量%の範囲の比率で使用することも可能である。

【0020】

次に、本発明のゴム組成物のゴム状重合体（A-2成分）は、前記（A-1成分）である特定構造のゴム状重合体以外のブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、スチレン-イソプレン-ブタジエンゴム、天然ゴム、合成ポリイソプレンゴムから選ばれた1種以上のゴムであり、その原料ゴム中の量は1～85重量%である。（A-2成分）のゴム状重合体としては、コバルト系、ニッケル系、ネオジム系等の各種触媒による高シスブタジエンゴム、リチウム系触媒による低シスブタジエンゴム、スチレン含有量10～50重量%の乳化重合スチレン-ブタジエンゴム、スチレン含有量10～50重量%でブタジエン部分の1，2-結合量が10～80%の溶液重合スチレン-ブタジエンゴム、スチレン含有量が10～40重量%でイソプレン含有量が10～40重量%のスチレン-イソプレン-ブタジエンゴム、天然ゴム、シス1，4-結合量が90%以上の合成ポリイソプレンゴムであり、その原料ゴム中の量は1～85重量%である。（A-2成分）は、特定構造の（A-1成分）と共に、本発明のゴム組成物の原料ゴムとして、その組成をゴム組成物の使用目的に合わせて、物性及び加工性を最適化して使用される。

【0021】

本発明の好ましい形態としては、(A-1成分)として変性成分の量が70重量%以上でガラス転移温度が -60°C ～ -20°C の範囲である特定重合体を使用し、(A-2成分)としてガラス転移温度が -50°C ～ -20°C の範囲の分子量が高いスチレン-ブタジエンゴムを組合せて使用することが考えられる。

より具体的には、(A-2成分)としてムーニー粘度(M_L1+4, 100℃)が100以上である溶液重合スチレン-ブタジエンゴム及び乳化重合スチレン-ブタジエンゴムが好ましいものとしてあげられる。この好ましい溶液重合スチレン-ブタジエンゴムの例としては、炭化水素溶剤中において有機リチウム系化合物を重合開始剤とし、ブタジエンとスチレンをランダム共重合して得られた活性リチウム末端を有する重合体に、2個以上のエポキシ基を持つ多官能化合物を反応させて得られた変性成分を含有するものであって、ムーニー粘度(M_L1+4, 100℃)が120以上であり、分子量分布(M_w/M_n)が2.2～3.0であるものがあげられる。この分子量分布が比較的広い溶液重合スチレン-ブタジエンゴムは、本発明の狭い分子量分布の特定のゴム状重合体との組合せで良好な加工性・強度特性と省燃費特性の加硫ゴム組成物をもたらす。

【0022】

また、(A-2成分)として用いる別の好ましい溶液重合スチレン-ブタジエンゴムの例としては、ムーニー粘度(M_L1+4, 100℃)が150以上で分子量分布(M_w/M_n)1.4～2.2の範囲のものがあげられ、本発明の狭い分子量分布の特定のゴム状重合体との組合せで特に良好な強度特性と省燃費特性の加硫ゴム組成物をもたらす。

さらに、(A-2成分)として好ましい高分子量の乳化重合SBRとしては、スチレン含有量が30～50重量%のものが挙げられ、本発明の狭い分子量分布の特定のゴム状重合体との組合せで良好な加工性、強度特性、省燃費特性の加硫ゴム組成物をもたらす。

【0023】

本発明のゴム組成物の(B成分)としては、ゴム用伸展油が原料ゴム100重量部あたり1～100重量部使用される。ゴム用伸展油としては、従来から使用されているアロマチック系、ナフテン系、パラフィン系伸展油の他に、MES、

T-D A E、T-R A E等の多核芳香族成分が少なく環境に配慮したゴム用伸展油も使用可能である。ゴム用伸展油の量は、後述する補強性シリカ充填材と補強性カーボンブラックの量に応じて増減し、加硫後の配合物の弾性率を調節するように使用される。ゴム用伸展油の量が100重量部を超えると得られるゴム組成物のヒステリシスロス性能及び耐摩耗性が悪化するので好ましくない。ゴム用伸展油の量は5~60重量部の範囲が好ましい。

【0024】

本発明のゴム組成物の(C成分)は、補強効果のある充填剤として、補強性シリカを原料ゴム100重量部当たり25~100重量部で使用される。(C成分)の補強性シリカの量は30~90重量部が好ましい。

本発明のゴム組成物で使用する補強性シリカとしては、湿式法シリカ、乾式法シリカ、合成ケイ酸塩系シリカのいずれのものも使用できる。補強効果及びグリップ性能改良効果が高いのは粒子径の小さいシリカであり、小粒径・高凝集タイプのものが好ましい。

本発明のゴム組成物では、好ましくは前記補強性シリカの性能を損なわない範囲で補強性カーボンブラックを使用することが可能である。補強性カーボンブラックとしては、F T、S R F、F E F、H A F、I S A F、S A F等の各クラスのカーボンブラックが使用でき、窒素吸着比表面積が50 mg/g以上、DBP吸油量が80 ml/100 g以上のカーボンブラックが好ましい。補強性カーボンブラックの量は、原料ゴム100重量部あたり1~40重量部が好ましい。

【0025】

つぎに、本発明のゴム状重合体組成物には有機シランカップリング剤を補強性シリカ充填剤と原料ゴムとのカップリング作用(相互結合作用)を緊密にするために、原料ゴム100重量部当たり0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部配合する。有機シランカップリング剤の量が0.1重量部未満ではカップリング作用効果が少なく、20重量部を超えると補強性が損なわれる。有機シランカップリング剤の量は、補強性シリカ充填剤の量の2~15重量%の範囲が好ましい。

有機シランカップリング剤の例としては、ビスー[3-(トリエトキシシリル

）－プロピル］－テトラスルフィド、ビスー〔3－（トリエトキシシリル）－プロピル］－ジスルフィド、ビスー〔2－（トリエトキシシリル）－エチル］－テトラスルフィド、3－メルカプトプロピル－トリメトキシシラン、3－トリエトキシシリルプロピル－N，N－ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3－トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィドなどがあげられる。本発明においては、特定の変性成分を有するゴム状重合体が補強性シリカとの結合性能が高いため、他の重合体を使用した場合に比較してシランカップリング剤の量を0.8～0.1倍の範囲で低減することが可能である。本発明において、有機シランカップリング剤と補強性シリカ充填剤および原料ゴムは130～170℃の温度範囲で混練し、補強性シリカ充填剤と原料ゴムが十分な結合を形成するようにすることが好ましい。

【0026】

つぎに、本発明のゴム状重合体組成物には、加硫剤及び加硫促進剤がゴム状重合体100重量部あたり1～20重量部の範囲で使用される。加硫剤としては、代表的なものとして硫黄が使用され、その他に硫黄含有化合物、過酸化物などが使用される。また、加硫剤促進剤としてスルフェンアミド系、グアニジン系、チウラム系などが必要に応じた量使用される。

さらに、ゴム用薬品として必要に応じて亜鉛華、ステアリン酸、加硫助剤、老化防止剤、加工助剤が目的に従った量の例えば0.1～20重量部の範囲で使用される。

【0027】

本発明のゴム状重合体組成物は、原料ゴム、補強性シリカ充填材、補強性カーボンブラック、有機シランカップリング剤、ゴム用伸展油、ゴム用薬品等とをインターナルミキサーなどを使用して130～170℃の温度で混練し、さらに硫黄などの加硫剤および加硫促進剤などをインターナル・ミキサーやミキシング・ロールを用いて配合し成形後、140～170℃の温度で加硫された加硫ゴム配合物となった状態でその性能を発揮する。

本発明のゴム状重合体は、補強性シリカ充填材、補強性カーボンブラックを含む加硫ゴム配合物の形態で、高性能タイヤ、オールシーズンタイヤを代表的なも

のとするタイヤトレッド配合物に好適に使用されるが、他のタイヤ用途や防振ゴム、ベルト、工業用品、はきものなどにもその特徴を生かして適用できる。

以下、実施例、比較例により本発明を具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定するものではない。

【0028】

【参考例】

SBRの製法：

内容積10リットルで攪拌機およびジャケットを備えた温度制御が可能なオートクレーブを反応器として使用し、ブタジエンを65g、スチレンを280g、シクロヘキサンを550g、極性物質として2,2-ビス(2-オキサニル)プロパンを0.70gを反応器へ入れ、反応器内温を30℃に保持した。重合開始剤として、*n*-ブチルリチウムを0.85gを含むシクロヘキサン溶液を反応器へ供給した。反応開始後、重合による発熱で反応器内温度は徐々に上昇した。重合開始剤添加後7分から12分の5分間にわたって、ブタジエン75gを15g/分の速度で供給した。最終的な反応器内温度は75℃に達した。重合反応終了後、重合体溶液の一部を採取した。溶剤を除去後測定した変性反応前重合体のムーニー粘度(M_L-I)は、100℃測定で7であった。反応器に変性剤として、テトラグリシジル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサンを1.2g添加し、75℃で5分間保持して変性反応を実施した。この重合体溶液に酸化防止剤を添加後、溶媒を除去し目的とする変性成分を有するスチレン-ブタジエン共重合体(試料a)を得た。この変性後の重合体のムーニー粘度(M_L-M)は、100℃測定で、65であった。

【0029】

試料aを、分析した結果、結合スチレン量が27%、結合ブタジエン量が73%であった。また、赤外分光光度計を用いた測定結果よりハンプトン法に準じて計算して求めたブタジエン部分のミクロ構造の1,2-結合量は52%であり、GPC測定によるポリスチレン換算分子量分布は、重量平均分子量(M_w)が56.3万、数平均分子量(M_n)が42.3万、分子量分布(M_w/M_n)は1.33であり、GPC曲線のから求めた変性率は83重量%であった。

【0030】

さらに、試料 a を得たのと同様な方法で、表 1 及び表 2 に示す結合スチレン量、ブタジエン部分の 1, 2-結合量、ムーニー粘度、ガラス転移温度、分子量分布、変性率、変性剤の異なるスチレン-ブタジエン共重合体ゴム（試料 a~r）を調整した。分子量分布が広い試料 d、q、r は連続重合法により調整し、分子量が高い試料 o、p、q、r はアロマチック油 37.5 重量部の油展品として調整した。これらの中で、試料 a、b、c、h、j、k、l、m、o は本発明の組成物の（A-1）成分として限定する範囲の重合体であり、試料 d、e、f、g、p、q、r は比較のためのものであって本発明の組成物の（A-1）成分の範囲内でない重合体である。

また、表 3 に示される市販のスチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、天然ゴムも試料として使用した。

以上の試料の分析値を表 1~表 3 に示す。なお試料の分析は以下に示す方法により行った。

【0031】

1) 結合スチレン量

試料をクロロホルム溶液とし、スチレンのフェニル基による UV 254 nm の吸収により結合スチレン量 [S] (wt %) を測定した。

2) ブタジエン部分のミクロ構造

試料を二硫化炭素溶液とし、溶液セルを用いて赤外線スペクトルを 600~1000 cm^{-1} の範囲で測定して所定の吸光度よりハンプトンの方法の計算式に従いブタジエン部分のミクロ構造を求めた。

3) ガラス転移温度

DSC を使用し、昇温速度 10℃/分で測定した。外挿開始温度 (On set point) を T_g とした。

4) ムーニー粘度

JIS-K-6300 に準拠して、100℃、予熱 1 分で 4 分後の粘度を測定した。

【0032】

【実施例】

表1、表2及び表3示す試料を原料ゴムとして、表4に示す配合を用い下記の混練方法でゴム配合物を得た。

〔混練方法〕

温度制御装置を付属した混練機（容量0.3リットル）を使用し、原料ゴム、充填材（シリカおよびカーボンブラック）、シランカップリング剤、アロマチックオイル、亜鉛華、ステアリン酸を混練した（混練時間4分、最高到達温度165℃）。

なお、シリカを充填材として含む配合は、上記で得た配合物を室温まで冷却後、再度混練した（混練時間3分、最高到達温度165℃）。

冷却後、70℃に設定したオープンロールにて、老化防止剤、硫黄、加硫促進剤を混練した。

これらの混練物を成型し、160℃25分間、加硫プレスにて加硫し、以下のタイヤ性能を示す物性の性能を測定した。

【0033】

1) 配合物ムーニー粘度：

ムーニー粘度計を使用し、JIS-K-6300に準拠し、130℃で、予熱1分、回転4分後の粘度を測定した。ムーニー粘度が70を大幅の超える場合は加工性が劣る。ムーニー粘度が30以下では粘着が大きく加工しにくくなる。

2) 引張強度：

JIS-K-6251の引張試験法に準拠し測定した。

3) 省燃費特性：

50℃における $\tan \delta$ で試験した。レオメトリックス社製、アレス粘弾性試験器にて、ねじり方式により、周波数10Hz、歪み3%、50℃で測定した。数字が小さい方が省燃費性能が良好であることを示す。

4) ウェットスキッド抵抗性能：

0℃における $\tan \delta$ で試験した。レオメトリックス社製、アレス粘弾性試験器にて、ねじり方式により、周波数10Hz、歪み3%、0℃で測定した。数字が大きい方がウェットスキッド抵抗性能が良好であることを示す。

【0034】

【実施例 1-1~1-3、比較例 1-1~1-4】

本発明で特定する変性成分を有する試料 a、b、c、変性剤は本発明と同じであるが分子量分布が大きく本発明の限定の範囲外にある試料 d、変性剤が本発明の範囲外の試料 e、f、変性していない試料 g を原料ゴムとして使用し、本発明で限定するシリカを含有する配合（配合 A 1）を用いて加硫ゴム組成物を作成し、その性能を評価した。その測定結果を表 5 に示す。

表 5 から明らかなごとく、実施例 1-1~1-3 の本発明の限定内のゴム状重合体を使用した加硫ゴム組成物は、同じシリカを含む配合において、比較例 1-1~比較例 1-4 の組成物に比較して、良好な省燃費性を有し、ウェットスキッド性も良好である。

【0035】

【実施例 2-1~2-2、比較例 2-1~2-6】

本発明の特定のスチレンーブタジエンゴムの試料 a、変性剤は本発明と同じであるが分子量分布が大きく本発明の限定の範囲外にある試料 d、市販乳化重合 SBR の b b、市販溶液重合 SBR の試料 c c を使用し、表 6 に示した異なる配合で得た加硫ゴム組成物の性能測定結果を表 6 に示した。表 6 の結果から明らかなごとく、本発明の限定のシリカ配合組成物は、カーボンプラック配合（配合 B 1）の比較例 2-1 及びシリカ量の少ない配合（配合 B 2）の比較例 2-2 に比べて良好な省燃費性を示す。

【0036】

また、本発明の特定のゴム状重合体使用した場合、シランカップリング剤（Si 69：商品名、ビスー〔3-（トリエトキシシリル）-プロピル〕-テトラスルフィド）を減少した配合 A 2 による実施例 2-2 においては、実施例 2-1 に比べて性能の低下は少なくシランカップリング剤の低減が可能となる。これに対し、本発明の範囲外である試料 d を使用してシランカップリング剤を減少した配合（配合 A 2）での比較例 2-4 は、比較例 2-3 としても省燃費性が劣り、性能の低下及び配合物粘度の増加が大きく、シランカップリング剤の低減は難しいといえる。

さらに実施例 2-1 の組成物は、乳化重合 SBR を用いた比較例 2-5 のカーボンプラック配合組成物に比較して良好な省燃費性能を示し、市販溶液重合 SBR の試料 c c を用いた比較例 2-6 のカーボンプラック配合組成物に比較しても、ウェットスキッド性能を改良しつつ省燃費性が改良されている。

【0037】

【実施例 3-1～3-4、比較例 3-1】

本発明で限定するスチレンーブタジエンゴムの構造の範囲内にある試料 a、h、j、k を使用し実施例 1 と同様に加硫ゴム組成物を得た。また、比較のために本発明の範囲外のスチレンーブタジエンゴム試料 c c を用いた加硫ゴム組成物を得た。これらの組成物の性能評価結果を表 7 に示した。

表 7 の結果から明らかなごとく、本発明の限定内の試料を使用した実施例 3-1～3-4 の加硫ゴム組成物は、良好な加工性、引張強度、省燃費性とウェットスキッド性のバランスを示すのに対し、本発明範囲外の加硫ゴム組成物は省燃費性が大きく劣る。

【0038】

【実施例 4-1、比較例 4-1～4-3】

本発明で限定するスチレンーブタジエンゴムの構造の範囲内にある試料 o を使用し実施例 1 と同様に、充填剤量が多い配合の加硫ゴム組成物を得た。また、比較のために本発明の範囲外にある溶液重合スチレンーブタジエンゴム試料 p、q 及び乳化重合 SBR の試料 a a を用いた加硫ゴム組成物を得た。これらの組成物の性能評価結果を表 8 に示した。

表 8 の結果から明らかなごとく、本発明の限定内の試料を使用した実施例 4-1 の加硫ゴム組成物は、良好な加工性、省燃費性とウェットスキッド性のバランスを示すのに対し、本発明範囲外の加硫ゴム組成物を使用した比較例 4-1～4-3 は省燃費性が劣る。

【0039】

【実施例 5-1～5-3、比較例 5-1～5-2】

本発明の特定のスチレンーブタジエンゴムの試料 a と、乳化重合スチレンーブタジエンゴムの試料 a a を用い、A3 配合の加硫ゴム組成物を作成した。表 9 に

性能評価結果を示す。

表 9 に示されるように、本発明の範囲内で試料 a を使用した場合は良好な省燃費性を示すが、範囲外では性能の改良効果は少ない。

【0040】

【実施例 6-1～6-16、比較例 6-1～6-9】

本発明の限定の範囲内にあるスチレン-ブタジエンゴムの試料 a、h、o、l を用い、ブタジエンゴム（試料 d d）、乳化重合スチレン-ブタジエンゴム（試料 a a 及び b b）、さらに本発明の（A-1 成分）の限定にない溶液重合 SBR である試料 p、q、r を用いた表 10 記載の加硫ゴム組成物を調整した。性能評価結果を表 10 に示す。

各種のスチレン-ブタジエンゴムをブレンドして用いた場合でも、本発明の限定の範囲内にある試料を用いた各ゴム組成物は、いずれも本発明の範囲外となる比較例の加硫ゴム組成物と比較して、加工性を保持しつつ、良好な省燃費性能とウェットスキッド性能を示す。

【0041】

【実施例 7-1～7-2、比較例 7-1】

本発明の限定の範囲内にあるスチレン-ブタジエンゴムの試料 m、n を用いて表 11 に示す実施例 7-1、7-2 の天然ゴム（e e）との組成物を調整し、比較例 7-1 の天然ゴム（e e）単独組成物と性能を比較した。表 11 に示されるように、本発明の重合体は、天然ゴムの省燃費性を改善する。

【0042】

【表 1】

表 1

試料 記号	結合スチレン 量(wt%)	ブタジエン 1,2-結合量 (% in BD)	ガラス転移温 度T _g (°C)	変性剤	変性後ムーニー粘度 (ML1+4,100°C)	変性率 (%)	Mw/Mn	備考
a	28	52	-32	TGAMH #1	65	83	1.33	
b	28	52	-32	EPPD #2	73	80	1.85	
c	28	52	-32	TGAMH	65	85	1.25	
d	28	52	-32	TGAMH	71	50	2.25	
e	28	52	-32	SnCl ₄ #3	71	71	1.47	
f	28	52	-32	SiCl ₄ #4	71	71	1.47	
g	28	52	-32	なし	65	0	1.18	
h	20	64	-34	TGAMH	67	81	1.38	
j	38	20	-32	TGAMH	58	63	1.52	
k	28	39	-40	TGAMH	58	78	1.46	
l	15	45	-55	TGAMH	67	78	1.42	
m	10	39	-65	TGAMH	62	80	1.37	
n	0	18	-92	TGAMH	55	70	1.40	

*1 TGAMH: テトラグリジール-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン

*2 EPPD エポキシ化液状ポリブタジエン

*3 SnCl₄ : 四塩化スズ*4 SiCl₄ : 四塩化ケイ素

【0043】

【表 2】

表 2

試料 記号	結合スチレン 量(wt%)	ブタジエン 1,2-結合 (% in BD)	ガラス転移温 度 T_g (°C)	変性剤	変性率(%)	M_w/M_n	油用量 (重量部)	油膜 μ -ニ-粘度 (ML1+4,100°C)	備考
o	28	50	-33	TGAMH	72	1.77	37.5	63	
p	35	36	-33	SiCl ₄	68	1.65	37.5	85	
q	28	52	-31	TGAMH	60	2.44	37.5	62	
r	25	65	-26	TGAMH	45	2.33	37.5	58	

【0044】

【表 3】

表 3

試料記号	試料名	結合スチレン 量 (wt%)	ブタジエン部分 1,2-結合 (% in BD)	ガラス転移温 度T _g (°C)	非油展Δ-ニ-粘 度(ML1+4,100°C)	油展量 (重量部)	油展Δ-ニ-粘度 (ML1+4,100°C)	備考
aa	SBR1721	40	17	-36	-	37.5	55	市販品
bb	SBR1500	23.5	17	-57	52			市販品
cc	アサフレン1204	25	32	-56	56	-	-	旭化成工業製品
dd	高シスBR	0	2	-108	40	-	-	市販品
ee	天然ゴムRSS#1	0	-	-68	-	-	-	市販品

【0045】

【表 4】

表 4

配 合 名	A1	A2	A3	B1	B2	B3
ゴム状重合体 合計量	100	100	100	100	100	100
アロマチック油 *1	20	20	37.5	20	20	37.5
シリカ *2	50	50	50	0	30	0
カーボンブラックN339*3	5	5	20	60	30	70
シランカップリング剤 *4	5	2.5	5	0	2.5	0
亜鉛華	2.5	2.5	2.5	5	2.5	5
ステアリン酸	1	1	1	2	1	2
老化防止剤3c *5	2	2	2	1	2	2
ワックス	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1
硫黄	1.4	1.8	1.4	1.6	1.7	2.2
促進剤CZ *6	1.7	1.7	1.7	1.2	1.7	1.6
促進剤D *7	2	2	2	0	1	0
合 計	192.1	190	224.6	192.3	193.9	221.3

(表中の数字の単位はすべて重量部)

*1: ジャパンエナジー(株)製 商品名: ソニックX-140

*2: Degussa社製 商品名: ULTRASIL VN3

*3: 東海カーボン(株)製 商品名: シーストKH

*4: Degussa社製 シランカップリング剤Si69(商品名)とカーボンブラック

からなる、マスターバッチX-50S(商品名)中に含まれる

物質名: ビス-[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]-テトラスルไฟド

*5: 物質名 N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン

*6: 物質名 N-シクルヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド

*7: 物質名 ジフェニルグアニジン

【0046】

【表 5】

表 5

番号	試料記号	配合名	加工性 配合物粘度 (130℃)	加破物性		
				引張強度 (MPa)	省燃費性 ($\tan \delta$, 50℃)	ウエットキット性 ($\tan \delta$, 0℃)
実施例 1-1	a	A1	62	17.5	0.147	0.802
実施例 1-2	b	A1	64	16.7	0.160	0.795
実施例 1-3	c	A1	64	16.7	0.158	0.831
比較例 1-1	d	A1	58	17.4	0.190	0.776
比較例 1-2	e	A1	43	14.5	0.204	0.738
比較例 1-3	f	A1	66	15.1	0.195	0.802
比較例 1-4	g	A1	63	14.8	0.210	0.757

【0047】

【表 6】

表 6

番号	試料記号	配合名	加工性 配合物粘度 (130℃)	加硫物性		
				引張強度 (MPa)	省燃費性 (Tan δ, 50℃)	ウエットスキット性 (Tan δ, 0℃)
実施例 2-1	a	A1	62	17.5	0.147	0.802
実施例 2-2	a	A2	68	18.1	0.152	0.780
比較例 2-1	a	B1	53	17.8	0.202	0.790
比較例 2-2	a	B2	57	20.5	0.193	0.778
比較例 2-3	d	A1	63	17.4	0.190	0.776
比較例 2-4	d	A2	73	15.9	0.210	0.751
比較例 2-5	bb	B1	42	23.3	0.233	0.294
比較例 2-6	oo	B1	40	23.3	0.170	0.250

【0048】

【表 7】

表 7

番号	試料記号	配合名	加工性 配合物粘度 (130℃)	加硫物性		
				引張強度 (MPa)	省燃費性 ($\tan \delta$, 50℃)	ウエットキット性 ($\tan \delta$, 0℃)
実施例 3-1	a	A1	62	17.5	0.147	0.802
実施例 3-2	h	A1	65	14.8	0.155	0.747
実施例 3-3	j	A1	67	18.2	0.163	0.794
実施例 3-4	k	A1	62	17.6	0.138	0.553
比較例 3-1	oo	A1	45	15.1	0.185	0.400

【0049】

【表 8】

表 8

番号	試料記号	配合名	加工性 配合物粘度 (130℃)	加硫物性		
				引張強度 (MPa)	省燃費性 (Tan δ, 50℃)	ウエットスキット性 (Tan δ, 0℃)
実施例 4-1	o	A3	74	20.9	0.148	0.815
比較例 4-1	p	A3	97	21.1	0.188	0.775
比較例 4-2	q	A3	67	20.3	0.195	0.790
比較例 4-3	aa	A3	71	22.3	0.246	0.760

【0050】

【表 9】

表 9

番号	A-1成分		A-2成分		配合名	加工性 配合物粘度 (130℃)	加硫物性		
	試料記号	比率 (重量%)	試料記号	比率 (重量%)			引張強度 (MPa)	省燃費性 (Tan δ, 50℃)	ウエットスキット性 (Tan δ, 0℃)
実施例5-1	a	100	-	-	A3	48	16.4	0.153	0.843
実施例5-2	a	70	aa	30	A3	65	20.4	0.163	0.800
実施例5-3	a	30	aa	70	A3	78	22.4	0.182	0.787
比較例5-1	a	15	aa	85	A3	70	22.3	0.215	0.780
比較例5-2	-	-	aa	100	A3	71	22.3	0.246	0.760

A-1成分、A-2成分が油膜品の場合は、伸張油を除いたゴム分のみ重量%で表示

【表 10】

表 10

番号	A-1成分		A-2成分(その1)		A-2成分(その2)		配合名	加工性 配合物粘度 (130℃)	加硫物性		
	試料記号	比率 (重量%)	試料記号	比率 (重量%)	試料記号	比率 (重量%)			引張強度 (MPa)	省燃費性 (Tan δ, 50℃)	ウエットスキッド性 (Tan δ, 0℃)
実施例6-1	a	100	-	-	-	-	A3	48	16.4	0.153	0.843
実施例6-2	a	70	bb	30	-	-	A3	44	21.1	0.175	0.624
比較例6-1	d	70	bb	30	-	-	A3	42	19.3	0.203	0.602
実施例6-3	a	55	p	45	-	-	A3	67	20.3	0.172	0.811
実施例6-4	a	55	q	45	-	-	A3	62	19.9	0.168	0.833
実施例6-5	a	25	p	75	-	-	A3	76	19.2	0.179	0.807
実施例6-6	a	25	q	75	-	-	A3	64	19.9	0.177	0.812
比較例6-2	a	15	q	85	-	-	A3	66	19.5	0.193	0.795
比較例6-3	h	15	r	85	-	-	A3	68	18.4	0.209	0.955
実施例6-7	a	50	q	30	dd	20	A3	58	17.8	0.172	0.555
実施例6-8	a	50	r	30	dd	20	A3	57	16.3	0.165	0.570
実施例6-9	a	40	p	30	bb	30	A3	68	20.7	0.170	0.625
実施例6-10	a	40	q	30	bb	30	A3	60	21.3	0.171	0.638
実施例6-11	h	40	q	30	bb	30	A3	61	19.2	0.168	0.618
実施例6-12	h	40	r	30	bb	30	A3	63	17.4	0.170	0.653
実施例6-13	o	40	q	30	bb	30	A3	67	20.2	0.157	0.637
実施例6-14	o	25	q	45	bb	30	A3	67	21.3	0.163	0.631
実施例6-15	i	40	q	30	aa	30	A3	63	19.7	0.163	0.602
実施例6-16	i	30	aa	70	-	-	A3	66	20.2	0.168	0.642
比較例6-4	-	-	aa	70	bb	30	A3	65	21.7	0.214	0.582
比較例6-5	-	-	aa	80	dd	20	A3	69	20.4	0.221	0.512
比較例6-6	-	-	p	80	dd	20	A3	74	19.5	0.185	0.546
比較例6-7	-	-	p	100	-	-	A3	92	21.1	0.188	0.775
比較例6-8	-	-	q	100	-	-	A3	67	20.3	0.195	0.790
比較例6-9	-	-	r	100	-	-	A3	69	18.8	0.212	0.975

A-1成分、A-2成分が油腰品の場合は、伸張油を除いたゴム分のみの重量%で表示

【0052】

【表 11】

表 11

番号	A-1成分		A-2成分		配合名	加工性 配合物粘度 (130℃)	加硫物性	
	試料記号	比率 (重量%)	試料記号	比率 (重量%)			引張強度 (MPa)	省燃費性 (Tan δ, 50℃)
実施例 7-1	m	40	ee	60	A1	52	22.3	0.102
実施例 7-2	n	40	ee	60	A1	48	20.3	0.097
比較例 7-1	-	-	ee	100	A1	45	25.5	0.125

【0053】

【発明の効果】

本発明の特定構造のスチレン-ブタジエン共重合体ゴムを補強性シリカ充填材

を含む特定の配合で用いることにより、加工性が良好で、特に転がり抵抗性能及びグリップ性能の良好なタイヤトレッド用ゴム組成物が提供される。また、シリカ配合組成物を得るのに必要なシランカップリング剤の減量が可能となる。このタイヤ用ゴム組成物は、転がり抵抗性能を必要とする自動車タイヤの材料として有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 シリカ配合において加工性に優れ、低ヒステリシス特性、強度特性を改善したジエン系ゴムを用いた加硫ゴム組成物を提供する。

【解決手段】 (A-1成分) : 共役ジエン系ゴム状重合体または共役ジエンスチレン系ゴム状共重合体であって、活性リチウム末端を有するジエン系重合体に、2個以上のエポキシ基を持つ多官能化合物を反応させて得られた変性成分を含有する特定構造のジエン系ゴム状重合体の1種以上からなる原料ゴムに対し、(B成分) ゴム用伸展油、(C成分) 補強性シリカ、(D成分) シランカップリング剤、(E成分) 加硫剤及び加硫促進剤、を混練し、加硫して得られたジエン系重合体加硫ゴム組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000033]

1. 変更年月日 1990年 8月16日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

氏 名 旭化成工業株式会社